

Set Items Description  
-----

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003221788

WPI Acc No: 1981-82346D/198145

Electrically conductive porous material - comprising electrically  
insulating porous material with conductive material in pores

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56121202	A	19810924	JP 8025538	A	19800229	198145 B
JP 87037482	B	19870812				198735

Priority Applications (No Type Date): JP 8025538 A 19800229

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 56121202	A		4		

Abstract (Basic): JP 56121202 A

Electrically conductive porous material comprises (a) electrically  
insulating porous material (I) having pore dia. less than 0.1mm and (b)  
electrically conductive material (II) packed into pores in (I). Pref.  
(I) is PTFE, polyethylene or polypropylene. Pref. (II) is carbon or  
metal. Material is used in the mfr. of a gas diffusion electrode for a  
fuel cell, a plane heater or a coating layer on an electric wire. In an  
example, a porous sheet of PTFE was impregnated with an isopropyl  
alcohol soln. contg. 20 g/l C black while ultrasonic waves are applied  
to the soln. The impregnated porous sheet is dried by heating.

ins page 1011 (10/10)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—121202

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 B 1/20  
5/16

識別記号

庁内整理番号  
6730—5E  
6730—5E

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月24日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 導電性多孔質体及びその製造方法

号住友電気工業株式会社大阪製  
作所内

①特 願 昭55—25538

①出 願 人 住友電気工業株式会社

②出 願 昭55(1980)2月29日

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦発 明 者 真野弘

②代 理 人 弁理士 上代哲司

大阪市此花区島屋1丁目1番3

明 細 書

1. 発明の名称

導電性多孔質体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 0.1  $\mu\text{m}$  以下の孔径を有する電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に導電性物質を保持したことを特徴とする導電性多孔質体。

(2) 電気絶縁性多孔質基材が繊維と該繊維によつて互に連結された結節とから成るミクロ構造を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(3) 電気絶縁性多孔質基材がポリテトラフルオロエチレンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(4) 電気絶縁性多孔質基材がポリエチレン又はポリプロピレンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(5) 導電性物質が炭素であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(6) 導電性物質が金属であることを特徴とする特

許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(7) 導電性多孔質体の見掛けの体積固有電気抵抗値が  $10^5 \Omega\text{-cm}$  以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(8) 導電性物質の比表面積が  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の導電性多孔質体。

(9) 0.1  $\mu\text{m}$  以下の孔径を有する電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に導電性物質の分散液を含浸し、乾燥後圧延することを特徴とする導電性多孔質体の製造方法。

(10) 導電性物質の分散液を超音波の作用で含浸することを特徴とする特許請求の範囲第(9)項記載の導電性多孔質体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は導電性多孔質体に関し、更に詳しくは多孔性空間内に導電性物質を保持した多孔質体に関するものであり、またその製造方法を提出するものである。

導電性を有する多孔質体として知られている最

も典型的なものは、燃料電池の電極材料として用いられているものである。これは導電性物質が樹脂中に混合された構造となっており、従つて導電性物質添加の効果はその添加量に比較して小さくなっている。また従来のもものでは多孔質とするために溶出可能な粒子を導電性物質と同時に混入して成形した後粒子を溶出除去する方法をとることが一般的であるため、得られる多孔質体の気孔率を大きくすることは困難であり、また強度の大きなものも得られないという欠点がある。

本発明は 0.1  $\mu$ m 以下の孔径を有する電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に導電性物質を保持した構造の導電性多孔質体を提出するものであり、従来の導電性多孔質体とは全く異なる構造を有するものである。本発明の導電性多孔質体は、その多孔性空間内に導電性物質を保持しているため、導電性物質はほとんど電気絶縁性基材に覆われることがなく、その導電性が有効に生かされることになる。また、導電性物質を添加することによる多孔質体強度の低下もなく、多孔質体の気孔率を

-3-

連結された結節とから成るミクロ構造を有する多孔質基材が得られる。その製造方法は公知であるが、ポリテトラフルオロエチレンを例にとり説明する。ポリテトラフルオロエチレン多孔質基材を延伸法により製造するには、特公昭 42-13560 に記載の方法を基本的に用いることができる。先ずポリテトラフルオロエチレン未焼結粉末に液状潤滑剤を混和し、押出し、圧延等により所望の形状に成形する。この成形物から液状潤滑剤を抽出、加熱蒸発等により除去し、あるいは除去せずして成形物を少なくとも一軸方向に延伸する。熱収縮防止状態にて焼結温度の約 327°C 以上に加熱して延伸した構造を焼結固定すると強度の向上したポリテトラフルオロエチレン多孔質基材が得られる。ここで熱収縮防止状態とは収縮を完全に防止した状態だけでなく、一部収縮を許す状態をも含むものとする。このポリテトラフルオロエチレン多孔質体は非常に細い繊維とその繊維により互に連結された結節とから成るミクロ構造を有しており、その繊維径と長さ、結節の大きさやそれらの数は

-5-

大きくすることも可能であるため、従来にない特性を備えた導電性多孔質体であると言える。

本発明に於ける電気絶縁性多孔質基材は 0.1  $\mu$ m 以下の孔径を有する電気絶縁性材料から成る多孔質体である。電気絶縁性材料の例としては、樹脂、ゴム等の他、セラミツク、ガラス等の無機材料が挙げられるが特に限定されるものではなく、用途に応じて適当な材料を選択することができる。またこれらの材料を多孔質とする方法としては、溶出法、溶媒-非溶媒法、エマルジョン法、放射線照射法、焼結法、延伸法等、公知の方法を採用することができる。本発明の導電性多孔質体の基材としてはいずれの方法により製造したものであつても差支えないが、気孔率を大きくすることができ、しかも機械的強度にも優れ、導電性物質保持性の良好な多孔質基材としては延伸により微細孔を生成させたものが特に有効であつた。その材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンが最適であり、これらを延伸することにより、繊維と該繊維によつて互に

-4-

延伸と焼結の条件により変化させ得るため、得られる多孔質基材の孔径と気孔率も自由に決定し得る。このようなミクロ構造を有する多孔質基材を用いると導電性物質はそのミクロ構造中に保持されるため、本発明の目的には非常に好適なものである。

この電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に保持させる導電性物質としては、炭素、金属等がその例として挙げられる。これらの導電性物質は通常微粉末の形で用いられ、電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に保持させるには、分散液の形で含浸する方法が最も有用な方法であつた。またこの導電性物質の分散液を含浸するには超音波を作用させるのが最も効果的であつた。分散液の分散媒としては電気絶縁性多孔質基材に対して濡れ性を示し、かつ導電性物質をよく分散させる液体が用いられる。電気絶縁性多孔質基材が例えばポリテトラフルオロエチレンから成る場合、分散媒としては、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、界面活性剤水溶

-6-

液等が有効であつた。導電性物質をより多く電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に保持させるには、多孔質基材の孔径より小さな粒径の導電性物質を含む分散液の含浸と乾燥を繰返せばよいことがわかつた。導電性物質が炭素の場合を例にとると、黒鉛、カーボンブラック、活性炭等いずれも $0.1\mu m$ 以下の粒径の微細粉末が市販されており、それらの分散液が利用し得るが、本発明の目的には導電性の高いものを用いることは言うまでもない。

導電性物質を多孔性空間内に保持した多孔質体は、多孔質基材が圧延可能な樹脂等から成る場合には、乾燥後更に圧延することによりその導電性を飛躍的に高めることができた。本発明はこの製造方法をも提出するものである。このようにして見掛けの体積固有電気抵抗値が $10^3\Omega\text{-cm}$ 以下である導電性多孔質体が容易に得られることがわかつた。

本発明の導電性多孔質体は、導電性物質をその多孔性空間内に保持しているため、電気絶縁性多

-7-

ミクロ構造を有する電気絶縁性多孔質基材として平均孔径 $10.0\mu m$ 、気孔率85%、厚み $120\mu m$ のシート状多孔質体フロポアFP-1000（住友電工製）を準備した。一方、比表面積 $1,000m^2/g$ の高導電性カーボンブラックであるケツチエンブラックEC（ライオン・アクソ社製）20gをイソプロピルアルコール1g中に加えて分散混合した。この分散液を金属容器に入れ、周波数28KHz、出力1200Wの超音波振動子上に設置した。超音波を作用させながら分散液中に、上記シート状多孔質基材を5分間浸漬し、加熱乾燥した。次いでシートの上下面を逆にして再び上記と同様の超音波の作用による含浸、乾燥<sup>の操作</sup>を繰返した。得られたシート状多孔質体は多孔性空間内にカーボンブラックを重量で25%保持したもので、見掛けの（気孔率の補正なしの）体積固有電気抵抗値は $4.1 \times 10^4\Omega\text{-cm}$ であつた。

次にこの多孔質体をロールで圧延して $30\mu m$ 厚としたところ、見掛けの体積固有電気抵抗値 $8.7 \times 10^3\Omega\text{-cm}$ （気孔率による補正後では $5.2 \times 10^3\Omega\text{-cm}$ ）

-9-

孔質基材の多孔性空間内表面を導電性物質が覆つた構造となつている。従つて導電性物質の有する導電性は有効に生かされることになり、その表面特性も何ら損なわれることがない。例えば導電性物質の比表面積が $150m^2/g$ 以上であるような場合には、触媒担体としての機能も非常に優れたものとなる。特にポリテトラフルオロエチレンから成る電気絶縁性多孔質基材の多孔性空間内に、導電性が大きく、かつ比表面積も大きな炭素粉末を保持した導電性多孔質体は、基材の有する撥水性と通気性の特性に加え、導電性と触媒保持能を有するため、燃料電池のガス拡散電極材料として非常に優れたものであることが確認された。その他本発明の導電性多孔質体は種々の電極材料、電線被覆材料、静電気除去材料、面状発熱体として利用し得るものである。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1.

ポリテトラフルオロエチレンを材料とし、繊維と該繊維によつて互に連結された結節とから成る

-8-

気孔率40%のシート状導電性多孔質体が得られた。この多孔質体に常法により白金黒を付着させそれを更に集電体に圧着し、リン酸水溶液を電解質とした酸素-水素燃料電池のガス電極として使用したところ、導電性、透気性、触媒能のいずれも優れた性能を示し、また基材の撥水性により漏液もなく、燃料電池の実用化を大きく前進させるものであつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様のポリテトラフルオロエチレン多孔質基材として、二軸延伸法により製造した、気孔率87%、厚み $50\mu m$ のシート状多孔質体を用い、導電性物質として電池用黒鉛微粉末を用いて実施例1と同様の超音波の作用による含浸、乾燥の操作を行なつた。得られた導電性多孔質体は多孔性空間内に黒鉛を重量で50%保持したもので見掛けの体積固有電気抵抗値 $1.9 \times 10^4\Omega\text{-cm}$ （気孔率による補正後では $5.3 \times 10^3\Omega\text{-cm}$ ）、気孔率72%であつた。次にこの多孔質体をロールで圧延して $20\mu m$ 厚としたところ、見掛けの体積固有電気

-10-

抵抗値  $6.0 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$  (気孔率による補正後では  
 $4.2 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ )、気孔率 30% のシート状導電性  
多孔質体が得られた。

代理人 弁理士 上 代 哲 司